

優先権主張  
 出 名 ドイツ連邦共和国  
 出 日 1975年 6 月 19 日  
 出 号 第 2527898 号  
 出 日 年 月 日  
 出 日 年 月 日  
 出 日 年 月 日  
 出 日 年 月 日



(4,000円)

特 許 願 書

昭和51年 6 月 18 日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 発 明 の 名 称 ポリクロロブレンラテックスの製造方法
2. 発 明 者  
 住 所 ドイツ連邦共和国プレンシャイト・ノイエンハクス24  
 氏 名 ハンズユルゲン・ベツテルカウ
3. 特 許 出 願 人  
 住 所 ドイツ連邦共和国レーフェルターゼン(独逸カシ)  
 氏 名 バイエール・アグテングゼルスシャフト  
 (氏名)  
 代 表 者 ヨゼフ・シュツツクハウゼン  
 住 所 ドイツ連邦共和国  
 4. 代 理 人 〒107  
 住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
 日 本 自 転 車 会 館  
 氏 名 (0078) 井 上 士 小 田 島 平 吉  
 電 話 585-2256



明 細 書

- 1 発 明 の 名 称  
 ポリクロロブレンラテックスの製造方法
- 2 特許請求の範囲  
 1. クロロブレンと共重合可能なモノマーを50重量部含有していてもよいクロロブレンを、モノマー100重量部当り100~180重量部の水を含有するアルカリ性水性乳濁液中において、1種または2種以上の不均化アビエチン酸のアルカリ塩および/または炭素数6~25の脂肪酸のアルカリ塩、ならびにモノマー100重量部に對して0.2~2.0重量部の1種または2種以上の非イオン性乳化剤の存在において、ラジカル重合することを特徴とするポリクロロブレンラテックスの製造方法。  
 2. 重合を8~6重量部の1種または2種以上の不均化アビエチン酸のアルカリ塩の存在におい

① 日本国特許庁  
 公開特許公報

①特開昭 52-992  
 ④公開日 昭52.(1977) 1. 6  
 ②特願昭 51-7/243  
 ②出願日 昭51.(1976) 6. 18  
 審査請求 未請求 (全7頁)  
 庁内整理番号  
 6779 45  
 7342 45

⑤日本分類  
 26(B)B122.2  
 26(B)A151

⑤Int.Cl.  
 C08F 36/18  
 C08F 2/30

て行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 重合を3.5~4.5重量部の1種または2種以上の不均化アビエチン酸のアルカリ塩の存在において行なう特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 重合を2.5~5.0重量部の1種または2種以上の脂肪酸のアルカリ塩の存在において行なう特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の方法。

5. 重合を8~4重量部の1種または2種以上の脂肪酸のアルカリ塩の存在において行なう特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 重合を0~70℃の範囲の温度において行なう特許請求の範囲第1~5項のいずれかに記載の方法。

7. 重合を10~50℃の範囲の温度において行なうところの特許請求の範囲第6項記載の方法。

8. 使用するモノマーを60~90%の転化率

まで重合させるところの特許請求の範囲第1~7項のいずれかの方法。

9. 実質的に特定実施例の何れかに開示して本明細書中に記述したポリクロロブレンラテックスの製造方法。

10. 特許請求の範囲第1~9項の何れかに記載した方法によつて製造したポリクロロブレンラテックス。

#### 8 説明の詳細な説明

本発明は、任意的に他のモノマーを含むクロロブレンを、100重量部のモノマー当り100~180重量部の水を含有するアルカリ性水性乳濁液中で、通常の開始剤および乳化剤の存在において、ラジカル重合してポリクロロブレンラテックスを製造する方法に関する。本発明による方法は、重合の開始前に一定量の非イオン性乳化剤を添加することにより、重合中の析出物の生成を、

ラテックスの製造および加工の間に常に生成する。

析出物の生成は、連続的な操作においては、特にやつかいである。たとえば、反応器壁がこれらの析出物でおおわれるようになり、それによつて熱の散逸が妨げられる。攪拌機の被覆および連絡管の閉塞はさらに重大である。

かくして、連続的な製造方法の遂行のためには析出物が全く生成しない重合方法が特に重要である。

それ故、十分に安定であり、かくして応力に耐えることができるポリクロロブレンラテックスを製造する必要が存在する。

予想外なことに、重合せしめるべき乳濁液に対して重合開始前に非イオン性乳化剤を添加することによつて、安定なポリクロロブレンラテックスを製造することが可能である。

かくして、本発明は、重合の開始前に乳濁液に

特開 昭52-992 (2)

ほとんど完全に防止(モノマー100部当りに0.1部よりも少ない凝固物)することができるという事実によつて特徴づけられる。

任意的に他のモノマーを伴うクロロブレンを水性のアルカリ性乳濁液中で重合せしめることによるポリクロロブレンラテックスの一般的製造方法は公知であり、たとえば、アメリカ合衆国特許1,950,486号; 2,284,215号; 2,187,146号; 2,259,122号および2,567,117号中に記されている。

残念なことに、これらの従来の方法によつて製造したラテックスは、たとえば貯蔵中に、または機械的な応力を受ける場合に、析出物を生成する傾向がある。よく知られているクロロブレンの易重合性(フーベンワイル、第1巻、XN/1、第788頁以下、グオルグーチナー出版、シュットガルト、1961)のために、析出物はラ

対して、重量で100部のモノマーに対して重量で0.2乃至2.0部の量の非イオン性乳化剤を添加することを特徴とする、不均化アビエチン酸のアルカリ塩および/または6乃至25炭素原子を有する脂肪酸のアルカリ塩ならびに非イオン性乳化剤の存在における、重量で100部のモノマー当り重量で100乃至180部の水を含有する水性のアルカリ性乳濁液中での、重量で50%に至るまでのクロロブレンと共重合可能なモノマーを含有することができる、クロロブレンのラジカル重合によるポリクロロブレンラテックスの製造方法を提供する。

不均化アビエチン酸のアルカリ塩の例としては、ナトリウムまたはカリウム塩を挙げることができる。これらの不均化アビエチン酸自体およびそれらの製造は、アメリカ合衆国特許2,154,629号および2,201,287号に記載されている。これ

らは、たとえば、ウツドロジン、たとえば松脂を不均化することによつて、取得することができる。

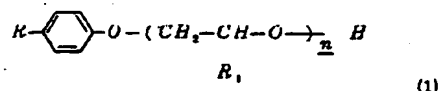
これらのアルカリ塩は、重量で100部のモノマー当りに、重量で3~6部、好ましくは3.5乃至4.5部の量で加える。

飽和および/または不飽和脂肪酸のアルカリ塩のかとしては、ナトリウムまたはカリウム塩を挙げることができる。6乃至75炭素原子を含有する脂肪酸の例としては次の化合物を挙げることができる：カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ペヘン酸、カプロレン酸、ラウレン酸、オレイン酸、エライジン酸、エイコセン酸、エルカ酸およびリノレン酸。

脂肪酸塩は、重量で100部のモノマー当りに重量で2.5乃至5.0部、好ましくは重量で3乃至4部の量で、加えることができる。

非イオン性乳化剤の例としては、次の部類の化合物を挙げることができる：

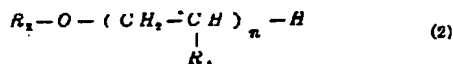
a) 式(1)および(2)に相当する置換したフェノールまたはアルコールのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物：



ここに

$R$ は枝分れ鎖および/または直鎖  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル基、フェニル基および/またはアルキル基中に  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  炭素原子を有するアルキル基によつて一つまたは一つよりも多く置換せしめてあるフェニル基であり、且つ

$R_1$  は水素原子またはメチル基であり、且つ  $n$  は1乃至80の数である；



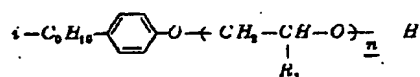
ここに

$R_2$  は枝分れ鎖および/または直鎖、飽和および/または不飽和の、10乃至80炭素原子を有するアルキル基を被らし、

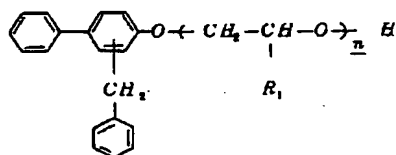
そして

$R_1$  および  $n$  は上記と同様である、

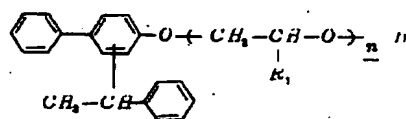
特に、下記の化合物を挙げることができる：



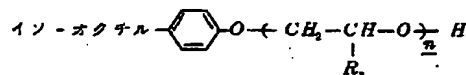
ここに  $n = 2$  乃至  $80$ ；



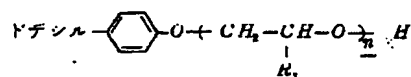
ここに  $n = 2$  乃至  $80$ ；



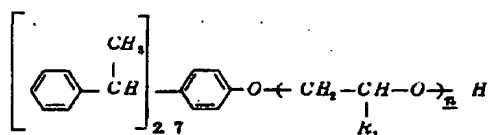
ここに  $n = 2$  乃至  $80$ ；



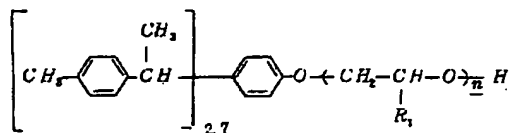
ここに  $n = 2$  乃至  $80$ ；



ここに  $n = 2$  乃至  $80$ ；



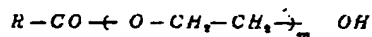
ここに  $n = 2$  乃至  $80$ ；



ここに  $n = 2$  乃至  $80$  ;

b) セチルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、デシルアルコールおよびオレイルアルコールとアルキレンオキシドまたはプロピレンオキシドの反応生成物、アルキレンオキシド単位は例の組合においても  $2$  乃至  $80$  である ;

c) 式



の脂肪酸ポリオキシアルキレート、

上式において

基  $\text{R}$  は  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1-1}$ 、 $\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2-1}$

を表わし、(但し  $n$  は  $6$  乃至  $25$  の数であ

る。

上記のすべての式において、基  $\text{R}$  は水素またはメチルを決す。

重合は公知の方法に従つて、乳化重合の形態により、逐次的に、またはバッチ式の何れかによつて行なり。

使用する重合開始剤は、遊離基を与える公知の化合物、たとえば過酸化水素、過硫酸の水溶性塩、有機過酸化物(ターメンタンヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、三-ブチルヒドロペルオキシド)および、特に有利なものとして、ドイツ公開公報  $1,097,689$  号による、ホルマミジンスルフィン酸である。

重合は  $0$  乃至  $70^\circ\text{C}$  の範囲で行なうことができるけれども、 $10$  乃至  $50^\circ\text{C}$  の範囲の温度で行なうことが好ましい。

前記の乳化剤系の使用は、 $10$  よりも高い乳濁

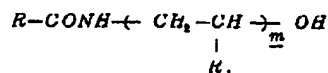
特開 昭52-992(4)

り且つ  $n$ 、および  $n_1$  は  $9$  乃至  $28$  の数である)、且つ

$m$  は  $1$  乃至  $80$  の数であり、

脂肪酸の例としてはラウリル酸、オレイン酸およびステアリン酸を挙げるができる ;

d) 式



に相当する脂肪酸アミドポリオキシアルキレート、

ここに

$\text{R}$  は c) において先に定義した基  $\text{R}$  を表わし但し  $n$  は  $6$  乃至  $25$  の数であり ; そして

$m$  は  $2$  乃至  $80$  の数であり、

酸成分の例としてはステアリン酸、パルミテン酸およびオレイン酸を挙げる事がで

液の  $\text{pH}$  値を必要とし、 $1.20$  乃至  $1.35$  の  $\text{pH}$  範囲が特に好都合である。

このようにして製造したラテックスの冷蔵固点は、非イオン乳化剤中のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド基の数に依存して、非イオン乳化剤を単量体  $100$  部当り重量で少なくとも  $0.2$  乃至  $0.4$  部の量で使用する限りは、重合の完了に際して調整する必要はない。

高いコロイド安定性を有するラテックスを与えるためには、重量で  $100$  部の単量体に対して重量で  $0.8$  乃至  $1.0$  部の非イオン乳化剤を用いることが特に有利である。

あらゆる場合に、単量体転化率は  $80$  乃至  $90\%$  とする。ラテックスの固形物含量は、通常は、使用する水の量によつて、重量で  $20$  乃至  $45\%$  の間で変化する。

未反応の有機化合物は、たとえば  $50^\circ\text{C}$  におい

て20トルの絶体圧力下に、水蒸気蒸留によつて除去することができる。

本発明の成行においては、クロロブレンを、それのみで重合させてもよいし、あるいは50%に迄までを、たとえばモノビニル化合物（アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル）、ビニル炭酸、芳香族化合物（スチレン、ビニルトルエン）および共役ジエン化合物（1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、2-クロロ-3-メチル-1,3-ブタジエン）のようなクロロブレンと共重合可能な他のモノマー化合物に変えることもできる。

生成する重合体の構造および性質は、公知の変性化合物、たとえばメルカプタン類、マサントゲ

ンジスルフィド類、脂肪酸、炭化ベンジルおよびロードホルムの添加によつて、広い範囲内で変えることができる。

かくして調製した希薄なラテックスは、たとえばドイツ特許1,051,508号による低温凝固およびそれに続くシートの乾燥によつて、またはドイツ特許1,111,804号による電解質沈殿によつて、固形ゴムに加工することができる。

希薄なラテックスを所望の、たとえば、繊維用粘着剤として、ビチューメンの改質のために、弾性コンクリートの製造のために、且つある種の用途に対する増殖剤として、などに使用することができる。ラテックスの用途は、多くの文献中に詳細に記されている。たとえばジョン・シー・カー、デューボン・ニーモアズ・エンド・カンパニー、ウィルミントン、デラウェアによる「ネオプレンラテックス」および「パイブレンラテックス」

スおよびその工業的応用（*Butyren-Latices und ihre industriellen Anwendungen*）、グンミ、アスベスト、クンストストツフェ（*Gummi, Asbest, Kunststoffe*）、1978、5-7号、895-898、494-508および574-582頁、を参照されたい。

さらにまた、希薄なラテックスは、公知の方法によつて、たとえばアメリカ合衆国特許2,405,724号、イギリス特許882,285号またはドイツ特許727,584号に従つて、濃縮することも可能であり、ある種の用途に対しては、たとえば浸漬被覆物品の製造のため、またはフォームラバーの製造のためには、それが有利となる。

本発明を以下の実施例によつて例証するが、本発明は全くこれらの実施例に限定されるものではない。

ラテックスは、凝固物について次の方法によつ

て試験した：

ラテックスを毛髪ふるいを通して篩過し、存在する凝固物を手によつて圧縮し、使用した単量体の重量に基づいて、存在する凝固物の量を計算する。

#### 実施例 1

水相および単量体相を攪拌下に乳化させる：

水相（W）：

脱塩水	重量で115.0部
不均化アビエチン酸のNa塩（固形分70%）	重量で5.0部
苛性ソーダ	重量で0.60部
ナフタレン- $\beta$ -スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物	重量で0.50部

モノマー相（M）：

クロロブレン（100ppmのフェノチアジンにより安定化）	重量で100部
n-ドデシルメルカプタン	重量で0.08部

## 実施例 8

ナフタレン- $\beta$ -スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物の量を重量で0.5乃至1.0部に上昇させるほかは、実施例1に記すようにして重合を行なった。

ふるい試験において、このラテックスは重量で0.80%の凝った凝固物を含むことが認められた。

## 実施例 4

非イオン性の補助乳化剤としてドデカノールと7モルのエチレンオキシドの付加物を重量で0.50部の量で重合前に乳濁液に対して追加するほかは、実施例1におけると同様にして重合を行なった。重合中に凝固物は全く生じなかった。

## 実施例 5

イソ-ノニルフェノールと10モルのエチレンオキシドの付加物を、重合前に補助乳化剤として乳濁液に追加するほかは、実施例1に記すように

この乳濁液を40℃に加熱し且つ開始剤として2.5%のホルマジンスルフィン酸の水溶液を連続的に加えた。重合反応の開始後には、冷却による重合熱の除去を必要とした。重合温度を42乃至44℃に保った。8時間後にモノマー転化率は70%に達した。残存モノマーの除去によつて重合を停止させた。ふるい試験は重量で0.54% (使用したモノマーの量に対して)の凝った凝固物を与えた。

## 実施例 2

不均化アビエチン酸の量を重量で5.0乃至8.0部に増大させたほかは、正確に実施例1におけると同様にして重合を行なった。

ふるい試験において、このラテックスは重量で0.84%の凝った凝固物を含むことが認められた。

して重合を行なった。重合中に凝固物は全く生じなかった。

## 実施例 6

モノマー転化率が90%となるまで重合を続けるほかは、実施例5におけると同様にして重合を行なった。重合の間に凝固物は全く生じなかった。

## 実施例 7

α-ドデシルメルカプタンを0.08部ではなく0.28部の量で使用するほかは、実施例1に記すようにして重合を行なった。

ふるい試験において、ラテックスは重量で0.40%の凝った凝固物を含むしていることが認められた。

## 実施例 8

重合開始前に乳濁液に対して、イソ-ノニルフェノールと10モルのエチレンオキシドの付加物0.5部を加えるほかは、実施例7に記すようにし

てラテックスを調製した。重合中に凝固物は全く生じなかった。

## 実施例 9

9.5部のクロロブレンと共に5部の2, 8-ジクロロブタジエンを使用するほかは、実施例8に記すと同様にしてラテックスを調製した。

重合中に凝固物は全く生じなかった。

## 実施例 10

水相およびモノマー相を裏層下に乳化させた：

水相(W)：

脱塩水	重量で140部
不均化アビエチン酸の Nα塩(固形分70%)	重量で7.0部
ナフタレン- $\beta$ -スルホン酸と ホルムアルデヒドの縮合物の Nα塩	重量で0.7部
苛性ソーダ	重量で0.6部
カーメンタン ヒドロペルオキシド	重量で0.01部

イソノニルフェノールと10モルのエチレンオキシドの付加物 重量で0.8部

モノマー相(M):

クロロブレン(100ppmのフェノチアジンにより安定化) 重量で100部

ノードニルメルカプタン 重量で0.15部

ホルマジンスルフィン酸の2.5重量部の添加によつて、反応を12℃において開始させた。反応温度を10℃に保ち、活性剤溶液を連続的に導入した。4時間後に、転化率は70%となり、残存モノマーを除去した。反応の間に凝固物は全く生じなかつた。

表1乃至表4に10における凝固物の比較は、非イオン性の補助乳化剤の顕著な安定効果を示している。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小田 昇 平 吉

# 5. 添付書類の目録

- |                                  |                  |
|----------------------------------|------------------|
| 1. 明 細 書                         | 1 通              |
| <del>2. 委任状及びその訳文</del>          | <del>各 1 通</del> |
| <del>3. 譲渡証書及びその訳文</del>         | <del>各 1 通</del> |
| <del>4. 国籍及び法人証明書並びにこれらの訳文</del> | <del>各 1 通</del> |
| 5. 優先権証明書及びその訳文                  | 各 1 通            |

# 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

## (1) 発 明 者

住 所  
氏 名  
住 所  
氏 名  
住 所  
氏 名  
住 所  
氏 名

## (2) 特 許 出 願 人

住 所  
名 称  
(氏名)  
代表者  
国 籍

## (3) 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日 本 自 転 車 会 館  
氏 名

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**